

10/508838

PCT/JP03/03858

27.03.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

23 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-090481

[ST.10/C]:

[JP 2002-090481]

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

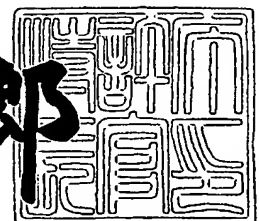
日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033333

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04036

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 35/04
B01D 53/04
B01D 53/34
B01D 53/72

【発明の名称】 セル構造体、セル構造体の製造方法、及び触媒構造体

【請求項の数】 28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 市川 結輝人

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 宮崎 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セル構造体、セル構造体の製造方法、及び触媒構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、前記セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、前記空洞の内表面に、内壁をさらに備えてなることを特徴とするセル構造体。

【請求項 2】 前記セルが隔壁によってハニカム形状に仕切られたハニカム構造体である請求項 1 に記載のセル構造体。

【請求項 3】 前記セルがセル間壁を介して互いに三次元的に連通したフォーム状構造体である請求項 1 に記載のセル構造体。

【請求項 4】 前記内壁の厚さが、前記空洞の代表半径の 1 % 以上である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 5】 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径 (D) に対する前記内壁の代表内径 (d) の割合 (d/D) が、0.5 以下であり、また、

前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径 (D) に対する前記内壁の代表内径 (d) の割合 (d/D) が、0.8 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 6】 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁 (第 1 又は第 2 の補強隔壁) 又はセル間壁 (第 1 又は第 2 の補強セル間壁) の厚さが、それ以外の隔壁 (通常隔壁) 又はセル間壁 (通常セル間壁) の厚さよりも厚く構成されてなる請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 7】 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、前記隔壁又は前記セル間壁のうち、前記内壁にその先端が当接するか、前記内壁に接するか、又は前記内壁から外側に離間するかした、少なくとも一つの隔壁 (第 3 又は第 4 の補強隔壁) 又はセル間壁 (第 3 又は第 4 の補強セル間

壁)の厚さが、それ以外の隔壁(通常隔壁)又はセル間壁(通常セル間壁)厚さよりも厚く構成されてなる請求項2～6のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項8】 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル(第1又は第2の補強セル)におけるセル密度が、前記第1又は第2の補強セル以外のセル(通常セル)のセル密度よりも高く構成されてなる請求項2～7のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項9】 前記セルのうち、前記中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル(第3の補強セル)が、内部を分割する一以上の隔壁(第5の補強隔壁)又はセル間壁(第5の補強セル間壁)によって仕切られて構成されてなる請求項2～8のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項10】 前記内壁に当接する隔壁(第6の補強隔壁)又はセル間壁(第6の補強セル間壁)が、前記内壁との当接部分に肉厚部分を形成されて構成されてなる請求項2～9のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項11】 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル(第4の補強セル)が、そのセル通路を充填物によって充填されて構成されてなる請求項2～10のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項12】 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁(第7の補強隔壁)又はセル間壁(第7の補強セル間壁)が、それ以外の隔壁(通常隔壁)又はセル間壁(通常セル間壁)よりも緻密化されて構成されてなる請求項2～11のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項13】 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第8の補強隔壁)及び前記中心軸から放射状の隔壁(第9の補強隔壁)、又は前記内壁と同心のセル間壁(第8の補強セル間壁)及び前記中心軸から放射状のセル間壁(第9の補強セル間壁)から構成されてなる請求項2～12のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項14】 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第10の補強隔壁)及び波状の隔壁(第11の補強隔壁)、又は前記内壁と同心のセル間壁(第10の補強セル間壁)及び波状のセル間壁(第11の補強セル間壁)から構成されてなる請求項2～12のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 15】 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第 12 の補強隔壁）及びコルゲート状の隔壁（第 13 の補強隔壁）又は前記内壁と同心のセル間壁（第 12 の補強セル間壁）及びコルゲート状のセル間壁（第 13 の補強セル間壁）から構成されてなる請求項 2～12 のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 16】 前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体が、下記（a）成分、（b）成分、（c）成分、及び（d）成分からなる群から選ばれる少なくとも一種から構成されてなる請求項 2～15 のいずれかに記載のセル構造体。

（a）：コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、磷酸ジルコニウム又は磷酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

（b）：（a）に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

（c）：耐熱性金属

（d）：活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

【請求項 17】 前記内壁が、前記隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成されてなる請求項 2～16 のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 18】 前記内壁の内表面側に前記内壁と同心の補強体が配設されるとともに、前記内壁の内表面と前記補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材が圧縮された状態で配設されてなる請求項 2～17 のいずれかに記載のセル構造体。

【請求項 19】 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板を配設した状態で、前記口金のスリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞と、前記空

洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

【請求項 2 0】 前記口金の前記セラミック材料が流入される側において、前記内壁形成用押え板の下方位置に、前記セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設する請求項 1 9 に記載のセル構造体の製造方法。

【請求項 2 1】 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置する前記スリット溝をマスキングした状態で、前記スリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体を得、得られた第 1 のセル構造体の前記空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した前記空洞と、前記空洞の内表面に前記内壁とを備えた第 2 のセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

【請求項 2 2】 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第 3 のセル構造体を得、

得られた第 3 のセル構造体の、前記複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを前記中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、前記空洞を備えた第 4 のセル構造体を得るとともに、前記第 4 のセル構造体の前記空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とするセル構造体の製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 2 ～ 1 8 のいずれかに記載されたセル構造体を構成する前記隔壁又はセル間壁の表面及び／又は内部の気孔表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする触媒構造体。

【請求項 2 4】 前記セルの両端を互い違いに目封じして、流路としてのセルを

通過する流体を、前記隔壁又はセル間壁の内部を通過させるようにしてなる請求項 2 3 に記載の触媒構造体。

【請求項 2 5】 前記吸着成分がゼオライトを主成分とするものである請求項 2 3 又は 2 4 に記載の触媒構造体。

【請求項 2 6】 請求項 2 3 ～ 2 5 のいずれかに記載された前記触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする吸着装置。

【請求項 2 7】 請求項 2 3 ～ 2 5 のいずれかに記載された前記触媒構造体を、原料ガス及び／又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項 2 8】 請求項 2 3 ～ 2 5 のいずれかに記載された前記触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特徴とする熱回収装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等に関する。さらに詳しくは、優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来から、その中心軸方向に割り抜かれた形状の空洞を備えたセル構造体（例えば、ハニカム構造体）が種々の用途に用いられている。例えば、吸着装置として、内燃機関（例えば、自動車）の排ガスに含まれる炭化水素を、コールドスタート時には、ガスをハニカム構造体のセル部分に通すことによって、セル隔壁に担持した吸着物質に吸着させてから反応性の低い状態の触媒に導いてその負担を軽減し、ウォーミングアップ後には、ガスの流路をハニカム構造体の空洞に切り替えて反応性の高まった状態の触媒に導く構成の、バイパス機構を有する内燃機関用吸着装置が開示されている（米国特許第 5 3 1 5 8 2 4 号公報）。

【0 0 0 3】 また、ハニカム構造体の一部に、ガス流路を確保する（排ガスが吹き抜ける）ための吹き抜け部が形成された排ガス浄化用吸着体が開示されてい

る（特開平 7-232084 号公報）。

【0004】 また、中空孔内部に別の構造体（触媒コンバータ）を設置した装置が開示されている（独国特許 DE 19502345 A1 号公報）。

【0005】 熱交換器として、円筒形状のハニカム蓄熱体の中心の空洞に燃料ノズルを配置した蓄熱体の保持構造が開示されている（特開平 11-211371 号公報）。

【0006】 また、ハニカム蓄熱体の中心の空洞にバーナを設置し、蓄熱部とバーナ部とを一体化させた回転切替式シングルタイプリジエネバーナが開示されている（文献名：「省エネルギー」vol.48 No. 10 1996、タイトル：「回転切替式シングルタイプリジエネバーナ」）。

【0007】 燃料電池等の改質器としては、ドーナツ状の触媒部をガス流通させた後そのガスをドーナツ状の触媒部の内穴部分を通過させる燃料改質装置が開示されている（特開平 8-67502 号公報）。

【0008】 また、管状の改質ガス流路の外周に反応室を設け、反応室の内部にハニカム形状の触媒体を設置し、触媒体の下流部と接する改質ガス流路の壁面には熱交換フィンが設けられた水素精製装置が開示されている（特開 2000-44204 公報）。

【0009】 上述のように、この種の用途に用いられるハニカム構造体に形成された空洞は、熱のバイパスとしての機能、触媒の昇温を速める機能、他の構造体を保持する機能等を果たす重要な役割を担うものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、図 30 に示すように、空洞 103 を備えたハニカム構造体 100 は、その外周面に外部からアイソスタティックな面圧 F が加えられ、面圧 F が一定の大きさになると、図 30 に点線で示した位置（破断位置）の内側の部分が空洞 103 内に落ち込むように破壊してしまうという特異な現象が発生することが明らかとなり、従来のセル構造体では、この構造体を十分な耐久信頼性を確保しながら容器内に保持するという観点において、アイソスタティック破壊強度の面で問題があった。

【0011】 また、流路としてのセルを通過する流体から空洞をシールする場

合には、空洞周辺にシール力に耐え得る機械的強度が要求されるとともに、十分なシール面を確保することが要求される。ところが、従来のセル構造体では、これらの要求を十分に満足することができないという問題があった。すなわち、セル構造体の端面で空洞周辺の平面部においてシール部材を押し当ててシールする手法が一般的であるが、この部位ではセルを構成する隔壁の断面がシール面となるので、実質的にシール面では線接触に近くなり、十分なシールができないという問題があった。また、隔壁のみでシール力を受ける形となるので、機械的な強度上の制約から十分なシール面圧を付与することもできないという問題があった。このような場合には、空洞周辺のセルの流体の流路方向又はセル構造体の中心軸方向の圧縮強度が問題となるので、この方向での圧縮強度が適切となるようにハニカム構造体を設計することが必要であった。

【0012】 本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述の目的を達成するため、空洞を備えたセル構造体の破断位置付近におけるセル形状の変形の挙動を鋭意研究した結果、以下のことを見出し本発明を完成させた。すなわち、この種のセル構造体は、例えば、ハニカム構造体又はフォーム状構造体であることから、セル形状が図31に示すように剪断力を受けたように変形し、隔壁が破壊を起こしたように見える。従って、破断線方向（図31では白抜きの矢印で示す方向）に対して強い構造とすることによって、構造体のアイソスタティック破壊強度を高めることができることを見出した。

【0014】 本発明によれば、以下のセル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等が提供される。

【0015】

[1] その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、前記セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分

を前記中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、前記空洞の内表面に、内壁をさらに備えてなることを特徴とするセル構造体。

【0016】

〔2〕 前記セルが隔壁によってハニカム形状に仕切られたハニカム構造体である前記〔1〕に記載のセル構造体。

【0017】

〔3〕 前記セルがセル間壁を介して互いに三次元的に連通したフォーム状構造体である前記〔1〕に記載のセル構造体。

【0018】

〔4〕 前記内壁の厚さが、前記空洞の代表半径の1%以上である前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0019】

〔5〕 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径（ D ）に対する前記内壁の代表内径（ d ）の割合（ d/D ）が、0.5以下であり、また、前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径（ D ）に対する前記内壁の代表内径（ d ）の割合（ d/D ）が、0.8以下である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0020】

〔6〕 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第1の補強隔壁）又はセル間壁（第1の補強セル間壁）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）の厚さよりも厚く構成されてなる前記〔2〕～〔5〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0021】

〔7〕 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、前記隔壁又は前記セル間壁のうち、前記内壁にその先端が当接するか、前記内壁に接するか、又は前記内壁から外側に離間するかした、少なくとも一つの隔壁（第2又は第3の補強隔壁）又はセル間壁（第2又は第3の補強セル間壁）の

厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）厚さよりも厚く構成されてなる前記〔2〕～〔6〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0022】

〔8〕 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第1又は第2の補強セル）におけるセル密度が、前記第1又は第2の補強セル以外のセル（通常セル）のセル密度よりも高く構成されてなる前記〔2〕～〔7〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0023】

〔9〕 前記セルのうち、前記中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第3の補強セル）が、内部を分割する一以上の隔壁（第5の補強隔壁）又はセル間壁（第5の補強セル間壁）によって仕切られて構成されてなる前記〔2〕～〔8〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0024】

〔10〕 前記内壁に当接する隔壁（第6の補強隔壁）又はセル間壁（第6の補強セル間壁）が、前記内壁との当接部分に肉厚部分を形成されて構成されてなる前記〔2〕～〔9〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0025】

〔11〕 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第4の補強セル）が、そのセル通路を充填物によって充填されて構成されてなる前記〔2〕～〔10〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0026】

〔12〕 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第7の補強隔壁）又はセル間壁（第7の補強セル間壁）が、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）よりも緻密化されて構成されてなる前記〔2〕～〔11〕のいずれかに記載のセル構造体。

【0027】

〔13〕 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第8の補強隔壁）及び前記中心軸から放射状の隔壁（第9の補強隔壁）、又は前記内壁と同心のセル間壁（第8の補強セル間壁）及び前記中心軸から放射状のセル間壁（第9の補

強セル間壁) から構成されてなる前記 [2] ～ [12] のいずれかに記載のセル構造体。

【0028】

[14] 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第10の補強隔壁)及び波状の隔壁(第11の補強隔壁)、又は前記内壁と同心のセル間壁(第10の補強セル間壁)及び波状のセル間壁(第11の補強セル間壁)から構成されてなる前記 [2] ～ [12] のいずれかに記載のセル構造体。

【0029】

[15] 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第12の補強隔壁)及びコルゲート状の隔壁(第13の補強隔壁)又は前記内壁と同心のセル間壁(第12の補強セル間壁)及びコルゲート状のセル間壁(第13の補強セル間壁)から構成されてなる前記 [2] ～ [12] のいずれかに記載のセル構造体。

【0030】

[16] 前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体、及び前記内壁が、下記(a)成分、(b)成分、(c)成分、及び(d)成分からなる群から選ばれる少なくとも一種から構成されてなる前記 [2] ～ [15] のいずれかに記載のセル構造体。

(a) : コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、磷酸ジルコニウム又は磷酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

(b) : (a) に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

(c) : 耐熱性金属

(d) : 活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

【0031】

[17] 前記内壁が、前記隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成されてなる前記 [2] ～ [16] のいずれかに記載のセル構造体。

【 0 0 3 2 】

【 1 8 】 前記内壁の内表面側に前記内壁と同心の補強体が配設されるとともに、前記内壁の内表面と前記補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材が配設されてなる前記【 2 】～【 1 7 】のいずれかに記載のセル構造体。

【 0 0 3 3 】

【 1 9 】 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、前記口金の、前記セラミック材料を押し出す側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板を配設した状態で、前記口金のスリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞と、前記空洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

【 0 0 3 4 】

【 2 0 】 前記口金の前記セラミック材料が流入される側において、前記内壁形成用押え板の下方位置に、前記セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設する前記【 1 9 】に記載のセル構造体の製造方法。

【 0 0 3 5 】

【 2 1 】 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置する前記スリット溝をマスキングした状態で、前記スリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体を得、得られた第 1 のセル構造体の前記空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した前記空洞と、前記空洞の内表面に前記内壁とを備えた第 2 のセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

【 0 0 3 6 】

【22】 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、前記口金から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第3のセル構造体を得、得られた第3のセル構造体の、前記複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを前記中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、前記空洞を備えた第4のセル構造体を得るとともに、前記第4のセル構造体の前記空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とするセル構造体の製造方法。

【0037】

【23】 前記【2】～【18】のいずれかに記載されたセル構造体を構成する前記隔壁又はセル間壁の表面及び／又は内部の気孔表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする触媒構造体。

【0038】

【24】 前記セルの両端を互い違いに目封じして、流路としてのセルを通過する流体を、前記隔壁又はセル間壁の内部を通過させるようにしてなる前記【23】に記載の触媒構造体。

【0039】

【25】 前記吸着成分がゼオライトを主成分とするものである前記【23】又は【24】に記載の触媒構造体。

【0040】

【26】 前記【23】～【25】のいずれかに記載された前記触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする吸着装置。

【0041】

【27】 前記【23】～【25】のいずれかに記載された前記触媒構造体を、原料ガス及び／又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする燃料改質装置。

【0042】

【28】 前記【23】～【25】のいずれかに記載された前記触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特徴とする熱回収装置。

【0043】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面を参照しつつ具体的に説明する。

【0044】 本発明のセル構造体は、その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、空洞の内表面に、内壁をさらに備えてなることを特徴とする。

【0045】 本発明のセル構造体は、空洞を複数備えたものであってもよい。なお、本発明における「中心軸」とは、特記しない限り「セル構造体の中心軸」を意味する。また、本発明における「筒状」とは、後述するように、中心軸に垂直な平面で切断した断面が非円形のもの、及びドーナツ状のように中心軸方向の長さが外径よりも短いものをも含んだ概念を意味する。また、本発明におけるセル構造体の中心軸と空洞の中心軸とは必ずしも一致しなくてもよい。また、内壁は、構造体の補強用及び／又は内壁の内外間における流体の通過を阻止するためのものである。

【0046】 図1は、本発明のセル構造体の第1の実施の形態であるハニカム構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

【0047】 図1に示すように、第1の実施の形態のハニカム構造体10は、隔壁1によってハニカム形状に仕切られて流体の流路となる複数のセル2と、セル2を取り囲んでなる外壁5と、その中心軸P又は中心軸Pに並行な所定軸を含む部分を中心軸P方向に貫通した空洞3とを備えたセル構造体であって、空洞3の内表面に、内壁4をさらに備えている。

【0048】 図2(a)～(d)は、第1の実施の形態において、内壁4部分を一部拡大して模式的に示す説明図で、(a)は、内壁4と隔壁1とを一体に押出し成形して、セル2の形状を四角形に形成した場合、(b)は、内壁4と隔壁1とを一体に押出し成形して、セル2の形状を三角形に形成した場合、(c)は、隔壁1に仕切られたセル2の形状を押出し成形により四角形に形成し、空洞3を削り抜きにより形成し、空洞3の内表面をコーティング材で被覆して内壁4を形成した場合、(d)は、隔壁1に仕切られたセル2の形状を押出し成形により

三角形に形成し、空洞 3 を削り抜きにより形成し、空洞 3 の内表面をコーティング材で被覆して内壁 4 を形成した場合をそれぞれ示す。

【0049】 図 2 (c)、(d) に示すように、この実施の形態では、ハニカム構造体端面で空洞周辺においてセル内が充填されているので、平坦な領域の面積が増大しており、流体のシール上、好ましい。

【0050】 なお、図 3 に示すように、本実施の形態において、ハニカム構造体 10 の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形であってもよい（図 3 には、ハニカム構造体 10 を示すがフォーム状構造体の場合も同様である）。例えば、楕円、長円、異型、多角形等であってもよい（図 3 には楕円の場合を示す）。また、ドーナツ状のように中心軸方向の長さが外径よりも短いものであってもよい。このようにセル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形である場合、ハニカム構造体（フォーム状構造体の場合も同様）の中心軸とは、後述する図 5 (d) に示すように、セル構造体（ハニカム構造体又はフォーム状構造体）10、20 の外側輪郭形状に対する最大内接円直径の中心を通る軸を意味することになる。

【0051】 また、空洞 3 の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状も、円形だけでなく、長円、楕円、多角形等であってもよい（図 3 には長方形の場合を示す）。また、本実施の形態においては、前述のように、空洞が一箇所だけでなく、複数箇所存在していてもよい。また、セルの中心軸に垂直な平面で切断した断面形状についても、多角形だけでなく円形、波形等であってもよい（図 3 には四角形の場合を示す）。

【0052】 図 4 は、本発明のセル構造体の第 2 の実施の形態であるフォーム状構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

【0053】 図 4 に示すように、第 2 の実施の形態のフォーム状構造体 20 は、セル間壁 1a を介して互いに三次元的に連通して流体の流路となる複数のセル 7 と、セル 7 を取囲んだ外壁 6 と、その中心軸 P 又は中心軸 P に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞 8 とを備えたセル構造体であって、空洞 8 の内表面に、内壁 9 をさらに備えている。

【0054】 上述の実施の形態においては、内壁 4、9 の厚さは、空洞 3、8

の代表半径の1%以上であることが、十分な内壁4、9の剛性を確保して、アイソスタティック破壊強度を確保する上で好ましい。ここで、空洞3、8の代表半径とは、内壁の内側輪郭形状に対する最大外接円半径を意味する。具体的には、図5(a)に示すように、空洞3、8の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が円形である場合には、その代表半径とは、内壁4、9内側輪郭形状(円形)の半径を意味する。

【0055】 また、図5(b)、(c)に示すように、空洞3、8の断面形状が円形以外の形状である場合には(図5(b)、(c)には、断面形状が四角形である場合をそれぞれ示す)、その内側輪郭形状(四角形)に対する最大外接円半径を意味する。なお、図5(b)、(c)に示す断面形状が四角形である空洞3、8の配置は互いに異なっているが、図5(b)に示す場合の方が強度上好ましい。

【0056】 また、セル2、7の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、ハニカム構造体10又はフォーム状構造体20の代表外径(D)に対する内壁4、9の代表内径(d)の割合(d/D)が、0.5以下であり、さらに、セル2、7の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、ハニカム構造体10又はフォーム状構造体20の代表外径(D)に対する内壁4、9の代表内径(d)の割合(d/D)が、0.8以下であることが同様の理由から好ましい。

【0057】 なお、そのセル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形の場合(例えば、図3に示す楕円の場合であって空洞が長方形である場合)、その内径及び外径は、上述のように、代表内径及び代表外径によって示している。

【0058】 ここで、代表外径とは、図5(d)に示すように、セル構造体10、20の外側輪郭形状に対する最大内接円直径を意味し、代表内径とは、図5(e)に示すように、内壁4、9の内側輪郭形状に対する最大外接円直径を意味する。また、前述のように、セル構造体10、20の中心軸と空洞3、8(内壁4、9)の中心軸は必ずしも一致しなくてもよい。

【0059】 本発明のセル構造体は、上記の基本的構成に加え、アイソスタテ

イック破壊強度のさらなる向上のため、下記のように、補強されたものであることが好ましい。なお、便宜上、ハニカム構造体を例にとって説明するが、フォーム状構造体の場合も同様である。

【0060】 図6は、本発明のセル構造体の第3の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0061】 図6に示すように、第3の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁1のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する隔壁（第1の補強隔壁11）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。このような第3の実施の形態のハニカム構造体は、適宜設計した口金を用いて押出し成形することによって製造することができる。後述する第4～第23の実施の形態のハニカム構造体の場合も同様である。なお、本発明においては、上述のハニカム構造体における隔壁に対応して、フォーム状構造体の各セル間に介在する壁の部分を「セル間壁1a」と表現している（図4参照）。

【0062】 図7は、本発明のセル構造体の第4の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0063】 図7に示すように、第4の実施の形態のハニカム構造体は、第3の実施の形態のハニカム構造体の一つの変形例であり、隔壁1のうち、内壁4に最近接する隔壁（第2の補強隔壁12）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。

【0064】 図8は、本発明のセル構造体の第5の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0065】 図8に示すように、第5の実施の形態のハニカム構造体は、セル2の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、隔壁1のうち、内壁4にその先端が当接し、又は内壁4に接する、少なくとも一つの隔壁（第3の補強隔壁13）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。

【0066】 図9は、本発明のセル構造体の第6の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0067】 図9に示すように、第6の実施の形態のハニカム構造体は、セル

2の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、隔壁1のうち、内壁4に接し、又は内壁4から外側に離間した、少なくとも一つの隔壁（第4の補強隔壁14）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。

【0068】 図10は、本発明のセル構造体の第7の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0069】 図10に示すように、第7の実施の形態のハニカム構造体は、第3の実施の形態及び第5の実施の形態を組み合わせたものである。すなわち、隔壁として、第1の補強隔壁11及び第3の補強隔壁13によってセル2を仕切るように構成されている。

【0070】 図11は、本発明のセル構造体の第8の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0071】 図11に示すように、第8の実施の形態のハニカム構造体は、第3の実施の形態及び第6の実施の形態を組み合わせたものである。すなわち、隔壁として、第1の補強隔壁11及び第4の補強隔壁14によってセル2を仕切るように構成されている。

【0072】 図12は、本発明のセル構造体の第9の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0073】 図12に示すように、第9の実施の形態のハニカム構造体は、セル2のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第1の補強セル21）におけるセル密度が、第1の補強セル21以外のセル（通常セル2）のセル密度よりも高く構成されている。ここで、「セル密度」とは、ハニカム構造体の場合は、「cps i (cell per square inch)」という単位で、フォーム状構造体の場合は「ppi (piece per inch)」という単位で示される概念を意味する。

【0074】 図13は、本発明のセル構造体の第10の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0075】 図13に示すように、第10の実施の形態のハニカム構造体は、セル2のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第2の補

強セル22)におけるセル密度が、第2の補強セル22以外のセル(通常セル2)のセル密度よりも高く構成されている。

【0076】 図14は、本発明のセル構造体の第11の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0077】 図14に示すように、第11の実施の形態のハニカム構造体は、第6の実施の形態及び第9の実施の形態を組み合わせたものである。すなわち、第4の補強隔壁14を内壁4と同心に形成するとともに、第4の補強隔壁14と内壁4との間に第1の補強セル21を形成して構成されている。

【0078】 図15～図20は、本発明のセル構造体の第12～第17の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0079】 図15～図20に示すように、第12～第17の実施の形態のハニカム構造体は、セル2のうち、中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル(第3の補強セル23)が、内部を分割する一以上の隔壁(第5の補強隔壁15)によって仕切られて構成されている。

【0080】 図21は、本発明のセル構造体の第18の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0081】 図21に示すように、第18の実施の形態のハニカム構造体は、内壁4に当接する隔壁(第6の補強隔壁16)が内壁4との当接部分に肉厚部分30を形成されて、構成されている。この肉厚部分30は、例えば、R付、C面付、肉盛り等によって形成することができる(図21は肉盛りを施した場合を示す)。

【0082】 図22に示すように、肉厚部分30を形成する他の方法としては、上述のように、R付、C面付を施したものであってもよい。この方法としては、例えば、米国特許第6159431号公報に記載された方法を挙げることができる。

【0083】 図23は、本発明のセル構造体の第19の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0084】 図23に示すように、第19の実施の形態のハニカム構造体は、セル2のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する所定数のセル(第4の補

強セル24)が、そのセル通路を充填物40によって充填されて構成されている。

【0085】 この場合、充填物40としては、例えば、隔壁原料等を挙げることができる。本実施の形態では、ハニカム構造体端面で空洞周辺においてセル内が充填されているので、平坦な領域の面積が大幅に増大しており、流体のシール上、一層好ましい。

【0086】 図24は、本発明のセル構造体の第20の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0087】 図24に示すように、第20の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁1のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する隔壁(第7の補強隔壁17)が、それ以外の隔壁(通常隔壁1)よりも緻密化されて構成されている。一般に、コージェライトを主成分とする隔壁は、内部に多数の気孔を有する多孔性状態で形成されている。そこで、隔壁の気孔率を通常隔壁よりも低下させて緻密化することによりアイソスタティック破壊強度を向上させることができる。この場合には、隔壁の厚さを厚くすることなくアイソスタティック破壊強度を向上させることができるので、セルを通過する流体、例えば、排ガスの通過抵抗の増大を防止することができる。

【0088】 この場合、上述の緻密化は、気孔率が5～35%の範囲になるよう行うことが好ましい。気孔率が5%未満であると、アイソスタティック破壊強度は向上するものの耐熱衝撃性が悪くなることがある。一方、35%を超えると、アイソスタティック破壊強度の向上効果が不十分となることがある。このような緻密化の方法としては、例えば、ハニカム構造体の押出成形後において隔壁原料の一部を隔壁に塗布して焼成する方法等を挙げることができる。

【0089】 なお、気孔率を35%以上とする場合でも、隔壁厚さを厚くしたり、補強構造を採用することで、強度を維持することも可能である。また、ハニカム構造体のセルの両端部を互い違いに目封じすることでフィルタ構造体とした場合には、気孔率を45%以上とし隔壁に濾過機能を付与することがあり、この場合には、隔壁厚さを厚くすることで強度を維持することが可能である。また、隔壁と内壁とが同一の気孔率を有する材料で形成されている場合には、セル構造

体の形成後に、内壁をコーティング等により緻密化して、流体が内壁を通過しないようにしてもよい。さらに、本実施の形態によるセル構造体は燃料電池システム等で利用される水素又は酸素の分離膜の基材としても用いることができる。この場合に、内壁によってセルと空洞との間での分離を行う場合には所定の気孔率を内壁に付与してもよい。

【0090】 図25は、第21の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0091】 図25に示すように、第21の実施の形態のハニカム構造体は、第20の実施の形態のハニカム構造体の一つの変形例であり、内壁4の内側で面圧が多く掛かる部分を厚くしてさらに補強した構造を備えている。

【0092】 図26は、本発明のセル構造体の第22の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0093】 図26に示すように、第22の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁が、内壁4と同心の隔壁（第8の補強隔壁18）及び中心軸から放射状の隔壁（第9の補強隔壁19）から構成されている。この場合、第8の補強隔壁18と第9の補強隔壁19とで形成されるセル（第5の補強セル25）のうち、中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセルのセル密度を、それ以外のセルのセル密度よりも高く構成することが好ましい。

【0094】 図27は、本発明のセル構造体の第23の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0095】 図27に示すように、第23の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁が、内壁4と同心の隔壁（第10の補強隔壁110）及び波状の隔壁（第11の補強隔壁111補強隔壁）から構成されている。このように構成することによって、セル形状は、曲率の効果によってアイソスタティック破壊強度が向上する。

【0096】 図28は、本発明のセル構造体の第24の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【0097】 図28に示すように、第24の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁が、内壁4と同心の隔壁（第12の補強隔壁112）及びコルゲート状の隔

壁（第13の補強隔壁113）から構成されている。この場合も、第23の実施の形態のハニカム構造体と同様にアイソスタティック破壊強度が向上する。

【0098】 本発明に用いられるハニカム構造体又はフォーム状構造体は、下記（a）成分、（b）成分、（c）成分、及び（d）成分からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

（a）：コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、リン酸ジルコニウム又はリン酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

（b）：（a）に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

（c）：耐熱性金属

（d）：活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

【0099】 本発明においては、内壁として、隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成してもよい。このような材料としては、例えば、隔壁又はセル間壁をコージェライト材料とし、内壁をムライトとした複合材料とすることで内壁の強度を隔壁よりも高くすることができる。このような場合、二つの異種材料を同時に一体押出成形して形成してもよいし、隔壁又はセル間壁とは異種の材料をコーティングすることによって内壁を形成してもよい。このように構成することによって、構造体のアイソスタティック破壊強度をさらに向上させることができる。

【0100】 また、内壁の内表面側に内壁と同心の補強体を配設するとともに、内壁の内表面と補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材（例えば、セラミック繊維を含有したマット）を圧縮された状態で配設することが好ましい。

【0101】 このように構成することによって、内壁に対して圧縮性緩衝部材を介して補強体から圧力が作用して、セル構造体外周面から作用する外圧の影響を緩和することができる。一方、特開昭62-298456号公報において、中

空部（空洞）を有する波板と平板を重ね合わせて渦巻き状に形成した渦巻き状セラミックハニカム構造体の中空部内部に心材を配置した構造が提案されている。しかし、上記公報に記載された構造体において、平板が中空部の内側に配置されるように構成されたとしても、通常、平板は波板と同じ程度の厚さであり、内壁として十分な剛性、強度を保持することはできない。また、心材が直接に中空内部に配置されるので、心材との接触によりハニカム構造体が破損してしまう危険がある。さらに、セル形状が多角形断面のハニカム構造体においては、ハニカム構造体の空洞に内壁が存在していないと、隔壁が中空部に開口して露出してしまうので、このような中空部内面に心材を当てると隔壁は折損してしまう。仮に、心材との間に緩衝部材を介在させた構造にしたとしても、緩衝部材によってやはり隔壁が折損してしまうことになる。これに対して、本実施の形態によるセル構造体を用いた場合には、強固な内壁を備えているので、上述した問題点を回避することができる。

【0102】 図29（a）～（d）は、本発明のセル構造体の製造方法の第1の実施の形態に用いられる口金構造を模式的に示す断面図及び平面図である。

【0103】 図29（a）～（d）に示すように、本実施の形態は、複数のスリット溝51を有する口金50からセラミック材料52を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、口金50の、セラミック材料52が押し出される側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板53を配設した状態で、口金50のスリット溝51からセラミック材料52を押し出し、焼成して、複数のセルと、中心軸又は中心軸に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞と、空洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とする。

【0104】 本実施の形態に用いられる口金構造においては、セラミック材料52が押し出される側の端面の側縁部分の上方に外壁を形成するための外壁形成用押え板54、口金50と押え板53、54との間の間隙を確保するスペーサ55、内壁形成用押え板53を口金50に固定するためのボルト56及びナット57がそれぞれ設けられている。

【0105】 この場合、口金50のセラミック材料52が流入される側におい

て、内壁形成用押え板 5 3 の下方位置においては、セラミック材料 5 2 が直接に口金 5 0 裏側に当たるのでセラミック材料 5 2 の流動が困難となって、口金 5 0 の手前でセラミック材料 5 2 の流動が不均一になることがある。このことを考慮して、図 2 9 (d) に示すように、内壁形成用押え板 5 3 の下方位置に、セラミック材料 5 2 を均一に流動させるためのガイド 5 8 を配設することが好ましい。ここで、ガイド 5 8 の形状としてはセラミック材料 5 2 を均一に流動させることができるものであれば特に制限はないが、例えば、円錐形状、半球形状（ドーム形状）を挙げることができる（図 2 9 (d) では、円錐形状の場合を示す）。

【0 1 0 6】 以下、本発明のセル構造体の製造方法の第 2 の実施の形態について説明する。

【0 1 0 7】 本発明のセル構造体の製造方法の第 2 の実施の形態は、図 2 9 (a) ～ (d) に示した口金構造から内壁形成用押え板 5 3 を除去した（配設しなかった）構成の口金構造を用いるが、便宜上、図 2 9 (a) ～ (d) を用いて説明する。図 2 9 (a) ～ (d) に示すように、複数のスリット溝 5 1 を有する口金 5 0 からセラミック材料 5 2 を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、口金 5 0 の、セラミック材料 2 が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置するスリット溝 5 1 をマスキングした状態で（図示せず）、スリット溝 2.1 からセラミック材料 5 2 を押し出し、焼成して、隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体（図示せず）を得、得られた第 1 のセル構造体（図示せず）の空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し（図示せず）、複数のセルと、中心軸又は中心軸に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞と、空洞の内表面に内壁とを備えた第 2 のセル構造体（図示せず）を製造することを特徴とする。

【0 1 0 8】 このように、第 2 の実施の形態においては、第 1 の実施の形態において内壁形成用押え板 5 3 を配設する代わりに、口金 5 0 におけるスリット溝 5 1 のうち第 1 の実施の形態における内壁形成用押え板 5 3 に対応する位置にあるものをマスキングした状態で、セラミック材料 5 2 を押し出し、焼成して、内壁を備えず、隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体を得、得ら

れた第1のセル構造体の空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成している。

【0109】 コーティング材の材質としては、強度特性、耐熱性、セル構造体の材質との熱膨張係数差、耐食性等の使用環境条件を考慮して適切な材質を選定することが好ましい。例えば、セラミックセメントを挙げることができる。コーティング材の塗布量としては、例えば、セラミックセメントを用いる場合、空洞に開口して露出した隔壁の間を埋めて、さらにその内側にセメント層を形成し内壁を形成できるのに十分な量であれば特に制限はない。セル構造体との密着力（又は接着力）を考慮すると、特開平5-269388号公報に記載されたハニカム構造体の外周部にコーティングされるセラミックセメント材質を好適に用いることができる。特開平5-269388号公報に記載されたセラミックセメントは、コーージェライト粒子に、セラミックファイバー、コロイダルシリカ及び無機バインダーが混合されている。また、内壁として高熱伝導性が要求されるような場合には、熱伝導性の高い材料、例えば、SiC粒子等を添加したものであってもよい。

【0110】 以下、本発明のセル構造体の製造方法の第3の実施の形態について説明する。すなわち、本発明のセル構造体の製造方法の第3の実施の形態は、複数のスリット溝を有する口金（この口金としては、第2の実施の形態で用いたものを同様に用いることができる）からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第3のセル構造体を得、得られた第3のセル構造体の、複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、空洞を備えた第4のセル構造体を得るとともに、第4のセル構造体の空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とする。

【0111】 上記の三つの実施の形態においては、セラミック材料として、セル構造体の実施の形態で説明したセラミック材料と同様の材料を用いることができる。また、第1の実施の形態における内壁形成用押え板の形状は、空洞の形状に対応して適宜決定することができる。例えば、空洞の形状が円形である場合に

は、内壁形成用押え板の形状は、円板形状とすることが好ましい。

【0112】 図29(a)においては、外壁形成用押え板54に対向する口金50の端面形状が、水平な形状の場合を示しているが、図29(b)～(c)に示すように、テーパを形成した形状のものや、垂直な形状のものであってもよい。

【0113】 本発明の触媒構造体は、前述のいずれかに記載されたセル構造体を構成する隔壁又はセル間壁の表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする。通常、触媒成分の担体材料として高比表面積を有する γ -アルミナを隔壁又はセル間壁の表面及び／又は隔壁内部の気孔表面にコーティングし、 γ -アルミナ層内の細孔表面に触媒成分を担持させる。一方、ハニカム構造体自体を γ -アルミナなどの高比表面積をもつ材料で作製してもよい。

【0114】 本発明に用いられる触媒成分としては、例えば、内燃機関から排出されるHC、CO、NO_x等の有害成分を好適に除去せしめるため、少なくともPt、Pd及びRhのうちの少なくとも一種の貴金属を含有する耐熱性酸化物が好ましい。

【0115】 また、本発明に用いられる吸着成分としては、ゼオライト、活性炭等を主成分とするものを挙げることができる。バイパス方式を用いることなく構造体に吸着成分を配設するには、少なくとも500℃以上の耐熱性が必要であり、ゼオライトを用いるのが好ましい。ゼオライトは、天然品、合成品のいずれでもよく、また、その種類としては特に制限はないが、耐熱性、耐久性、疎水性の点でSi/Alモル比が40以上のものが好ましい。具体的には、ZSM-5、USY、 β -ゼオライト、シリカライト、メタロシリケート等を挙げることができる。また、ゼオライトは、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0116】 流体を隔壁又はセル間壁を透過させて、フィルタとして用いる場合には、セルの両端を互い違いに目封じすることが好ましい。

【0117】 本発明の吸着装置は、前述の触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする。具体的には、前述の米国特許第53

1 5 8 2 4 号公報、特開平 7 - 2 3 2 0 8 4 号公報及び独国特許 D E 1 9 5 0 2 3 4 5 A 1 号公報に記載された吸着装置等における空洞を有する構造体の代わりに前述の触媒構造体を用いたものを挙げることができる。

【0 1 1 8】 本発明の燃料改質装置は、前述の触媒構造体を、原料ガス及び／又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする。例えば、原料ガスを流通させる反応管と、反応管に配設された前述の触媒構造体と、反応管を加熱する加熱器（ヒーター）とを備えた燃料改質装置であって、ハニカム構造体の空洞内にヒーターを設置し、触媒構造体を内側から加熱する。この場合に空洞に原料ガスが流入しないようにする必要があり、内壁周囲にシール部材を押し当てる構造として、原料ガスのシールを行う。触媒構造体をガス流れ方向に多段に配置する構造でもよい。また、触媒構造体のセルに原料ガスを通過させた後に、その原料ガスを触媒構造体の空洞を通過させる構造を有する構成であってもよい。

【0 1 1 9】 具体的には、特開 2 0 0 0 - 4 4 2 0 4 公報に記載された装置における空洞を有する構造体の代わりに前述の触媒構造体を用いたものを挙げることができる。セル通路部を通過するガスから空洞をシールすることが要求されるので、前述の構造体を活用することができる。また、空洞を通過する流体との熱交換を効率よく行うには、空洞内壁面に段差やフィン等を設けることも有効である。また、内壁自体の熱伝導性を向上させることも有効である。

【0 1 2 0】 本発明の熱回収装置は、前述の触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特徴とする。具体的には、特開平 1 1 - 2 1 1 3 7 1 号公報、特開平 8 - 6 7 5 0 2 号公報に記載された装置における空洞を有する構造体の代わりに前述の触媒構造体を用いたものを挙げることができる。

【0 1 2 1】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

【0 1 2 2】 実施例 1 ～ 7

図 2 9 (a) ～ (d) に示す、複数のスリット溝 5 1 を有する口金 5 0 からコーゼライト原料であるタルク、カオリン、アルミナの混合原料に水、バインダ等を加えたセラミック材料（成形原料） 5 2 を押し出し、焼成して、隔壁によっ

て仕切られた複数のセルを備えたコーージェライト質セラミックハニカム構造体を製造した。その際、口金 5 0 の、セラミック材料 5 2 を押し出す側の端面の中央部分の上方に、内壁の形状に対応した形状の内壁形成用押え板 5 3 を配設し（図 2 9 (a) では円板形状の場合を示す）、かつ内壁形成用押え板 5 3 の下方位置に、セラミック材料 5 2 を均一に流動させるための円錐形状のガイド 5 8 を配設した状態で、口金 5 0 のスリット溝 5 1 からセラミック材料 5 2 を押し出し、空洞をハニカム構造体の成形と同時に形成するとともに、空洞の内表面に内壁をも同時に形成することで押出成形されたハニカム成形体（図示せず）を乾燥、焼成し、空洞の内表面に内壁を備えたコーージェライト質ハニカム構造体（図示せず）を得た。

【0 1 2 3】 こうして得られたハニカム構造体の寸法及びセル構造を、図 3 2 及び図 3 4 に示す。すなわち、実施例 1 ～ 7 で得られたハニカム構造体の寸法及びセル構造は、図 3 2 に示すように、実施例 1 の場合（内壁有り：外径が 1 4 4 mm：セル形状が四角形：セル構造が 6 mil / 4 0 0 c p s i（隔壁厚さ：6 mil = 0. 1 5 mm（1 mil = 1 0 0 0 分の 1 インチ）、セル密度：4 0 0 個 / 平方インチ））、実施例 2 の場合（内壁有り：外径が 1 0 6 mm：セル形状が六角形：セル構造が 6 mil / 4 0 0 c p s i）、実施例 3 の場合（内壁有り：外径が 1 0 6 mm：セル形状が三角形：セル構造が 6 mil / 3 0 0 c p s i）、図 3 4 に示すように、実施例 4 の場合（内壁有り：外径が 1 9 1 mm：セル形状が四角形：セル構造が 6 mil / 4 0 0 c p s i）、実施例 5 の場合（内壁有り：外径が 1 0 6 mm：セル形状が四角形：セル構造が 6 mil / 4 0 0 c p s i）、実施例 6 の場合（内壁有り：外径が 1 2 0 mm：セル形状が六角形：セル構造が 6 mil / 4 0 0 c p s i）、実施例 7 の場合（内壁有り：外径が 1 2 0 mm：セル形状が三角形：セル構造が 6 mil / 4 0 0 c p s i）とした。ここで、内壁の厚さは空洞の代表半径に応じて設定した。

【0 1 2 4】 セル隔壁が比較的厚い、例えば、6 mil（0. 1 5 mm）以上のような場合には、口金構造は図 2 9 (a) に示すものであってもよい。しかしながら、隔壁が 6 mil よりも薄くなる場合においては、図 2 9 (a) に示す構造でも成形は可能だが、図 2 9 (b) に示す構造とする方が、成形時に内壁周囲

の隔壁が変形し難いので好ましい。また、空洞の断面形状が円形ではなく四角形のような場合には、図29(c)に示す構造を用いることが好ましい。また、ハニカム構造体の外形輪郭形状が円形や楕円であり空洞輪郭形状が四角形である場合には、口金の外壁形成部を図29(b)に示す構造を、また、口金の内壁形成部を図29(c)に示す構造を用いることが好ましい。さらに、図29(a)～(c)に示す各構造を組み合わせてもよい。

【0125】 ハニカム構造体の外壁厚さもアイソスタティック破壊強度の観点からは重要な要素であり、十分な外壁の剛性が確保できていないと、外壁周囲が剛性不足で変形破壊することがある。例えば、6mil(0.15mm)の隔壁の場合には、外壁厚さは0.5～1mmとした。外壁又は内壁の厚さが厚くなるとセル構造体の耐熱衝撃性が低下することがあるので、使用条件をよく吟味して内外壁厚さを設定した。

【0126】 実施例8

実施例1で用いた口金の形状を、得られるセル構造体が、内壁との当接部分に肉厚部分(肉盛り部分)が形成されるとともに、隔壁交点隅部にC付けを行って補強された補強構造を有するものとなる形状に変えたこと以外は実施例1と同様に、実施例8のセル構造体を得た。

【0127】 比較例1～3

実施例1～3で用いた口金構造から、内壁形成用押え板53を除去して(配設せずに)押出し成形し、内壁を備えないセル構造体を得たこと以外は実施例1～3と同様にした。すなわち、比較例1～3で得られたハニカム構造体の寸法及びセル構造は、図32に示すように、比較例1の場合(内壁無し：外径が144mm：セル形状が四角形：セル構造が6mil/400cpsi)、比較例2の場合(内壁無し：外径が106mm：セル形状が六角形：セル構造が6mil/400cpsi)、比較例3の場合(内壁無し：外径が106mm：セル形状が三角形：セル構造が6mil/300cpsi)とした。

【0128】 実施例1、比較例1及び実施例8で得られたセル構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した。その結果を図33に示す。図33から、内壁を備えない比較例1のセル構造体に対して、厚さ2mmの内壁を備えた実施例1

のセル構造体の場合、アイソスタティック破壊強度が向上することがわかる。また、補強構造を付加した実施例 8 のセル構造体の場合、アイソスタティック破壊強度は一層向上することがわかる。なお、アイソスタティック破壊強度は、図 3 0 において点線で示した位置（破断位置）の内側の部分が空洞内に落ち込むように破壊してしまう水圧の大きさを測定することによって行った。なお、アイソスタティック破壊強度とは、社団法人自動車技術会発行の自動車規格である J A S O 規格に規定されており、セル構造体外周部にアイソスタティック、すなわち、等方的な静水圧荷重を負荷した時の圧縮破壊強度を意味し、破壊が発生した時の圧力値（水圧）で示される。

【0 1 2 9】 また、ハニカム構造体を焼成後に内壁にセラミックセメントコーティングしたものでも同様の結果を得た。

【0 1 3 0】 図 3 2 ～ 3 4 から、内壁を備えない場合に比べて、内壁を備えた場合及び補強構造を付加した場合にはハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度が向上すること、また、セル形状が四角セル又は六角セルの場合にはハニカム構造体の代表外径に対する内壁の代表内径の割合が概ね 0. 5 以下の場合、アイソスタティック破壊強度が急激に向上し、セル形状が三角セルの場合には、概ね 0. 8 以下の場合、アイソスタティック破壊強度が急激に向上することがわかる。

【0 1 3 1】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によって、優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のセル構造体の第 1 の実施の形態であるハニカム構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

【図 2】 本発明のセル構造体の第 1 の実施の形態において、内壁部分を一部拡大して模式的に示す説明図で、（a）は、内壁と隔壁とを一体に押出し成形して、セルの形状を四角形に形成した場合、（b）は、内壁と隔壁とを一体に押出し

成形して、セルの形状を三角形に形成した場合、(c)は、隔壁に仕切られたセルの形状を押出し成形により四角形に形成し、空洞を削り抜きにより形成し、空洞の内表面をコーティング材で被覆して内壁を形成した場合、(d)は、隔壁に仕切られたセルの形状を押出し成形により三角形に形成し、空洞を削り抜きにより形成し、空洞の内表面をコーティング材で被覆して内壁を形成した場合をそれぞれ示す。

【図 3】 本発明において、セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形である場合（楕円の場合）を模式的に示す説明図である。

【図 4】 本発明のセル構造体の第 2 の実施の形態であるフォーム状構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

【図 5】 本発明において、空洞の代表半径、内壁の代表内径及びセル構造体の代表外径の定義を模式的に示す説明図である。

【図 6】 本発明のセル構造体の第 3 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 7】 本発明のセル構造体の第 4 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 8】 本発明のセル構造体の第 5 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 9】 本発明のセル構造体の第 6 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 1 0】 本発明のセル構造体の第 7 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 1 1】 本発明のセル構造体の第 8 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 1 2】 本発明のセル構造体の第 9 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 1 3】 本発明のセル構造体の第 1 0 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 1 4】 本発明のセル構造体の第 1 1 の実施の形態であるハニカム構造体を

中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 15】 本発明のセル構造体の第 12 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 16】 本発明のセル構造体の第 13 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 17】 本発明のセル構造体の第 14 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 18】 本発明のセル構造体の第 15 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 19】 本発明のセル構造体の第 16 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 20】 本発明のセル構造体の第 17 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 21】 本発明のセル構造体の第 18 の実施の形態（肉厚部分として肉盛りを施したもの）であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図及び一部拡大図である。

【図 22】 本発明のセル構造体の第 18 の実施の形態（肉厚部分として R 付、C 面付を施したもの）であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 23】 本発明のセル構造体の第 19 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 24】 本発明のセル構造体の第 20 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 25】 本発明のセル構造体の第 21 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 26】 本発明のセル構造体の第 22 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 27】 本発明のセル構造体の第 23 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 2 8】 本発明のセル構造体の第 2 4 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 2 9】 本発明のセル構造体の製造方法の第 1 の実施の形態に用いられる口金構造を模式的に示す断面図及び平面図であり、(a) は外壁形成用押え板に対向する口金の端面形状が、水平な形状の場合、(b) は、テーパを形成した形状の場合、(c) は垂直な形状の場合、(d) は、内壁形成用押え板の下方側に、セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設した場合をそれぞれ示す。

【図 3 0】 従来の、空洞を備えたハニカム構造体の破壊の様子を示す中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【図 3 1】 外周部からの面圧による構造体のセル形状の変形と破壊に至る挙動を模式的に示す説明図である。

【図 3 2】 実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 3 及び実施例 8 で得られたハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した結果を示すグラフである。

【図 3 3】 比較例 1、実施例 1 及び実施例 8 で得られたハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した結果を示すグラフである。

【図 3 4】 実施例 1 ～ 7 で得られたハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した結果を示すグラフである。

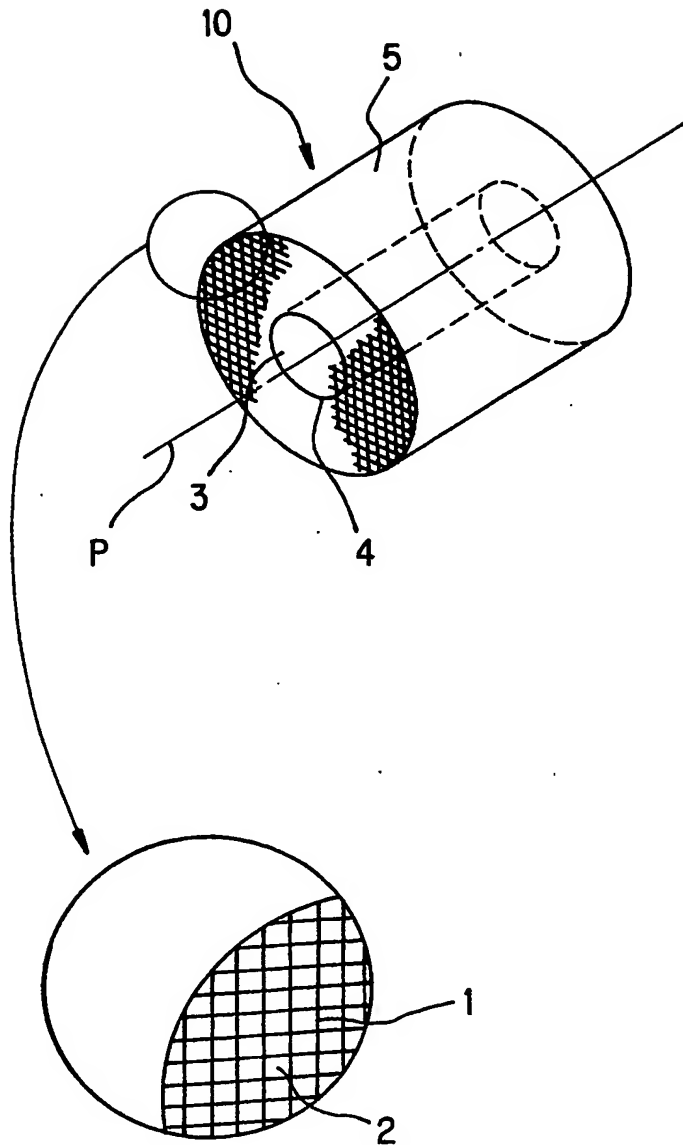
【符号の説明】

1 … 隔壁、1 a … セル間壁、2 … セル、3 … 空洞、4 … 内壁、5 … 外壁、6 … 外壁、7 … セル、8 … 空洞、9 … 内壁、1 0 … ハニカム構造体、1 1 … 第 1 の補強隔壁、1 2 … 第 2 の補強隔壁、1 3 … 第 3 の補強隔壁、1 4 … 第 4 の補強隔壁、1 5 … 第 5 の補強隔壁、1 6 … 第 6 の補強隔壁、1 7 … 第 7 の補強隔壁、1 8 … 第 8 の補強隔壁、1 9 … 第 9 の補強隔壁、2 0 … フォーム状構造体、2 1 … 第 1 の補強セル、2 2 … 第 2 の補強セル、2 3 … 第 3 の補強セル、2 4 … 第 4 の補強セル、2 5 … 第 5 の補強セル、3 0 … 肉厚部分、4 0 … 充填物、5 0 … 口金、5 1 … スリット溝、5 2 … セラミック材料、5 3 … 内壁形成用押え板、5 4 … 外壁形成用押え板、5 5 … スペーサ、5 6 … ボルト、5 7 … ナット、5 8 … ガイド、1 0 0 … ハニカム構造体、1 0 3 … 空洞、1 1 0 … 第 1 0 の補強隔壁、1 1 1 …

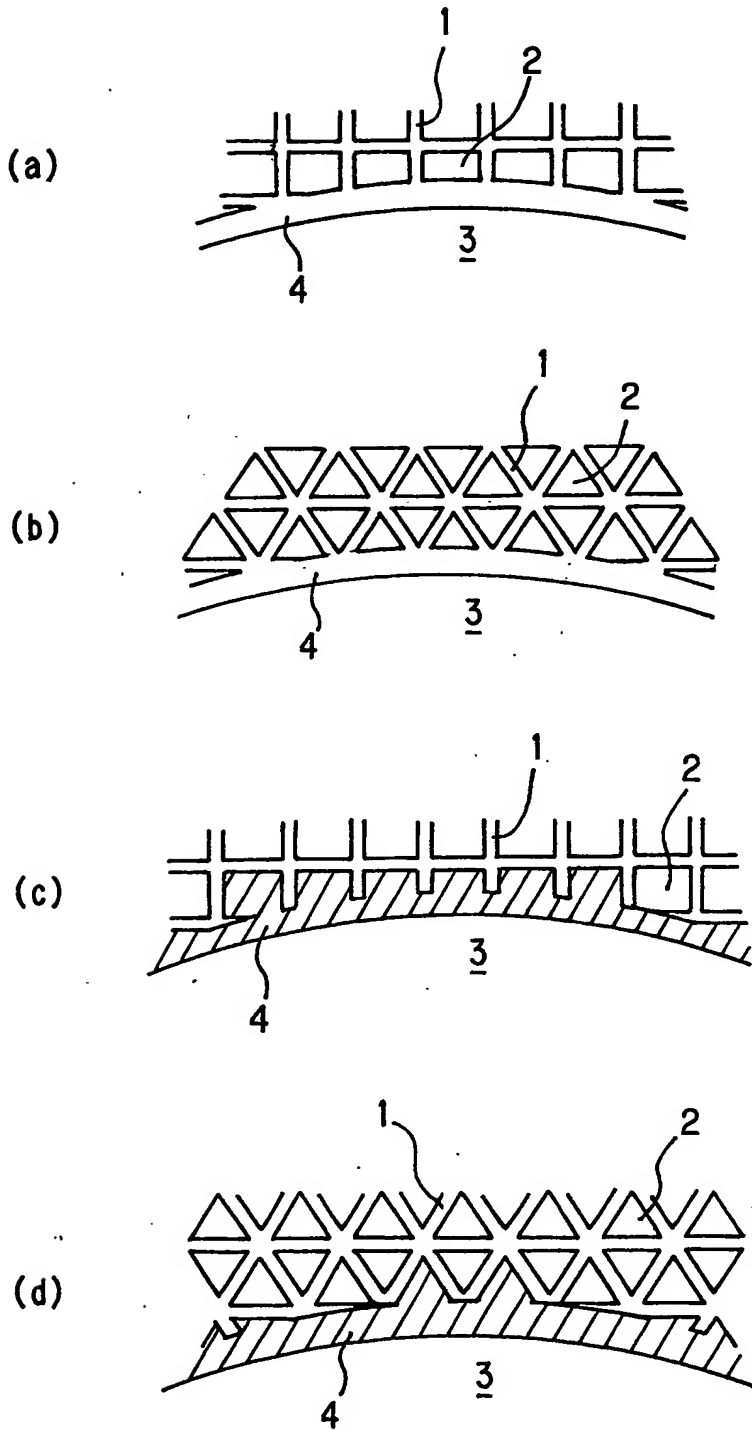
第 1 1 の補強隔壁、1 1 2 …第 1 2 の補強隔壁、1 1 3 …第 1 3 の補強隔壁、F
…面圧、P …中心軸。

【書類名】 図面

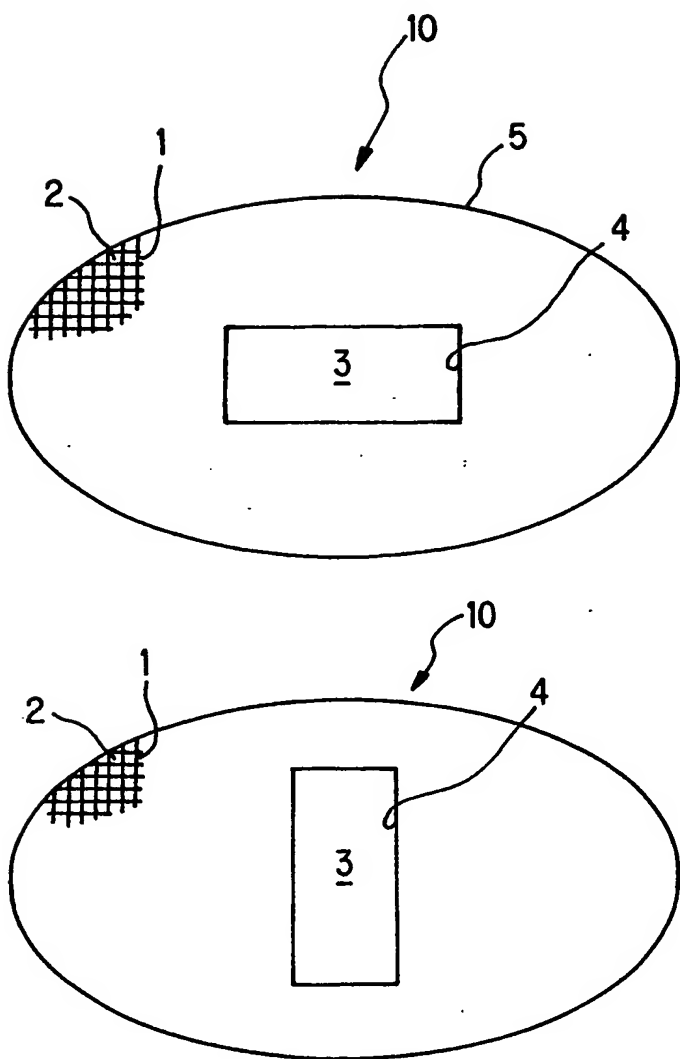
【図1】



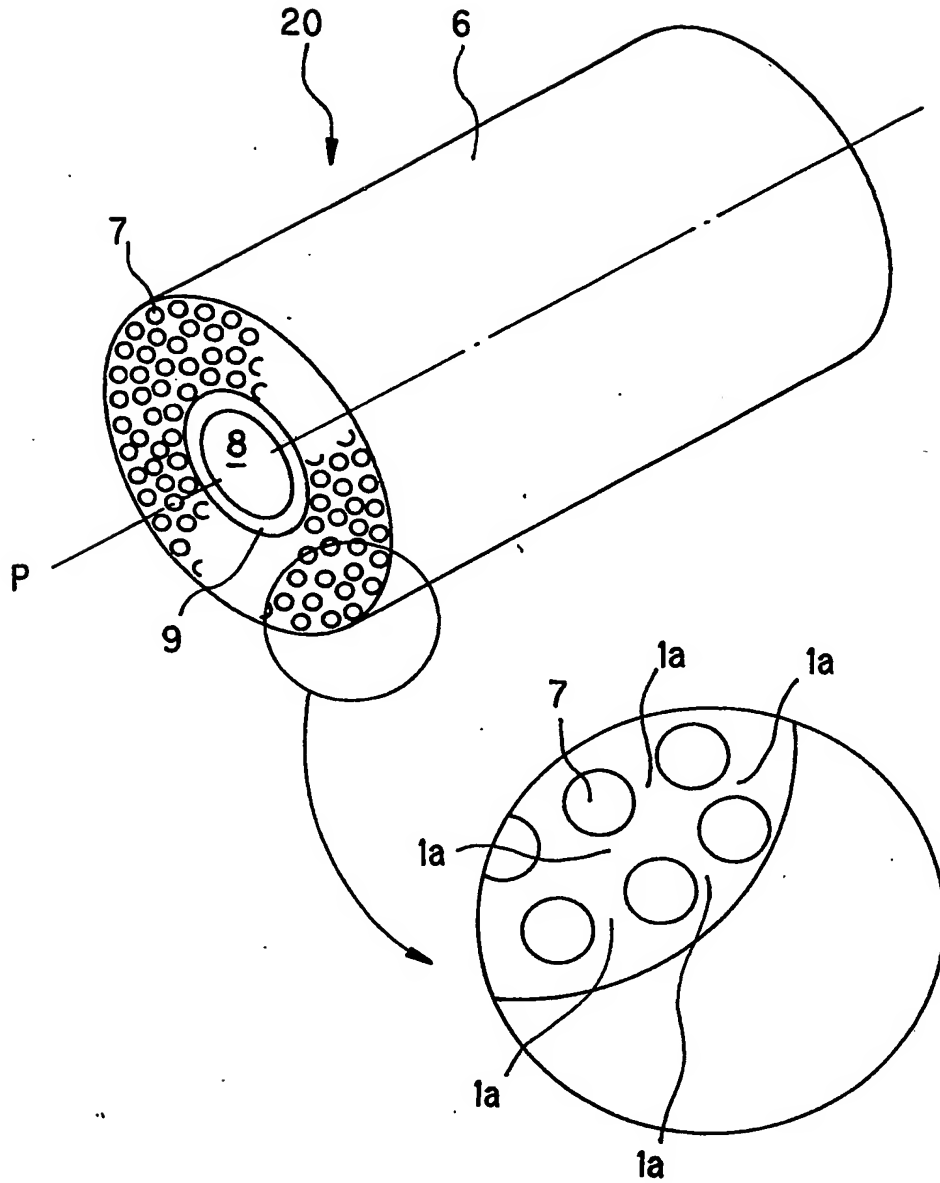
【図 2】



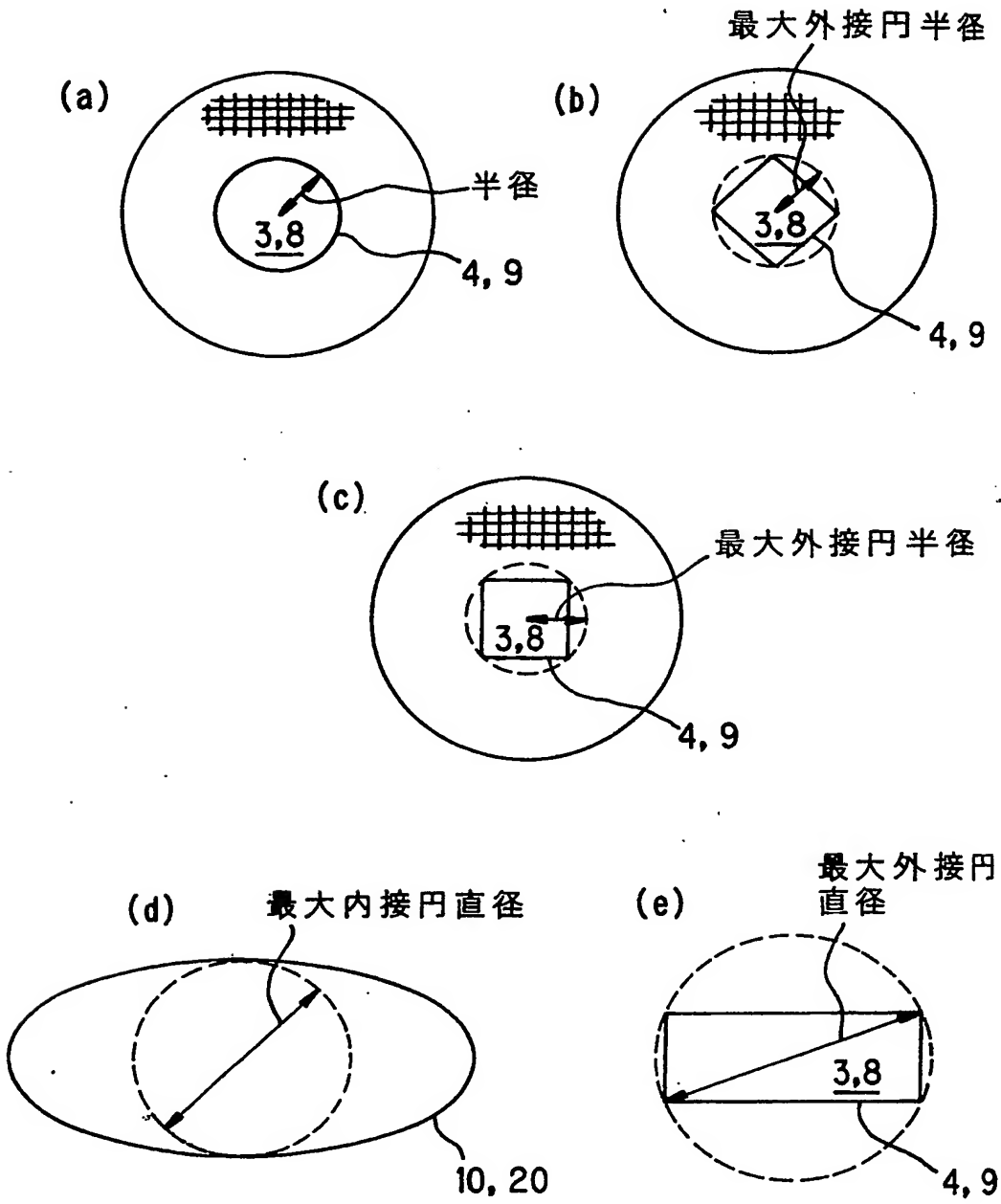
【図 3】



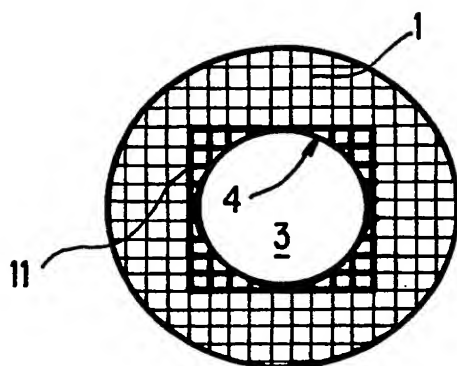
【図4】



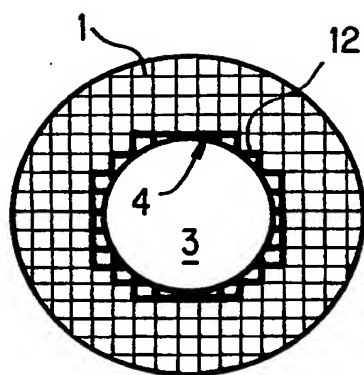
【图 5】



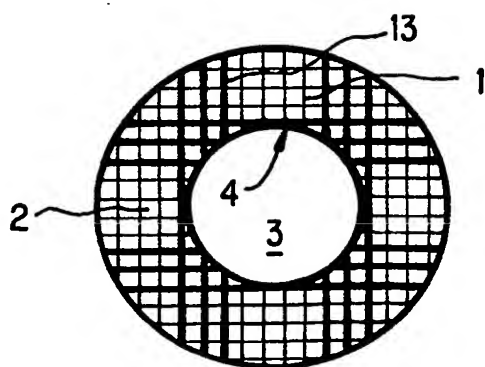
【図 6】



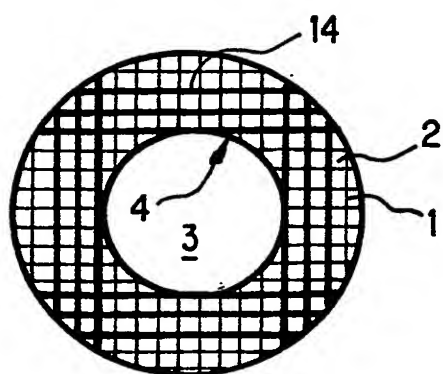
【図 7】



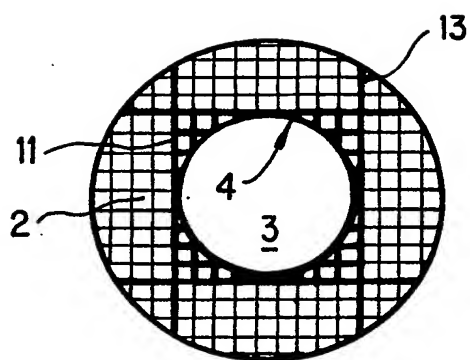
【図 8】



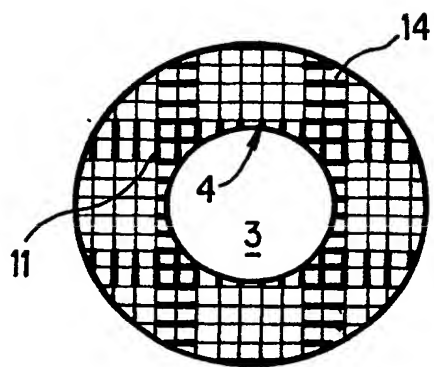
【図 9】



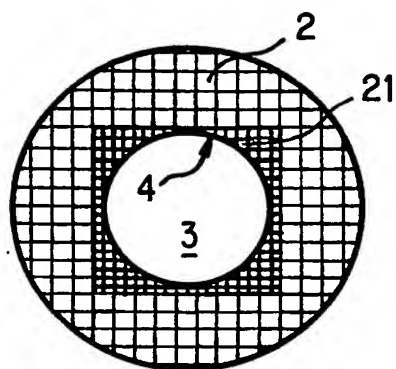
【図 1 0】



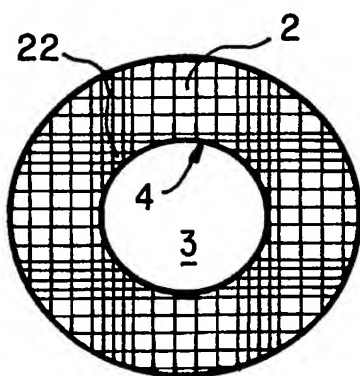
【図 1 1】



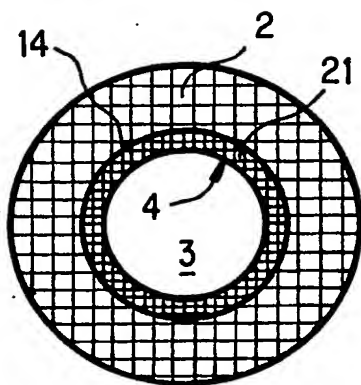
【図 1 2】



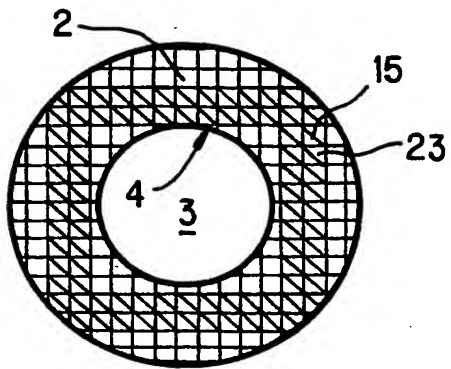
【図 1 3】



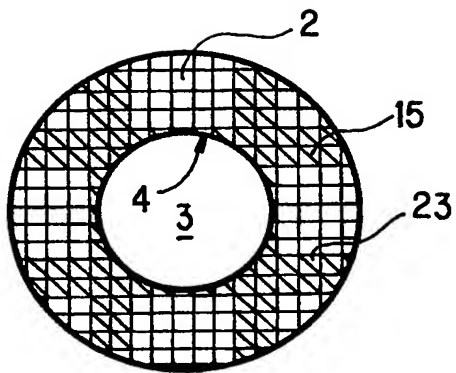
【図 1 4】



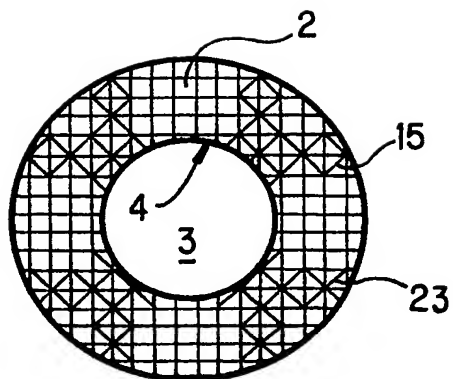
【図 1 5】



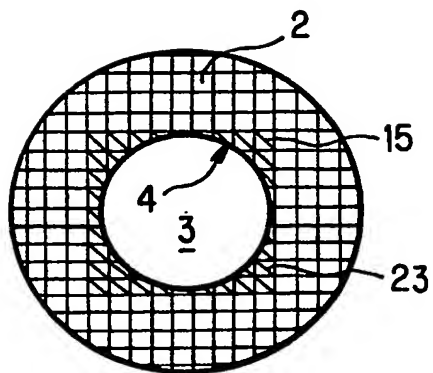
【図 1 6】



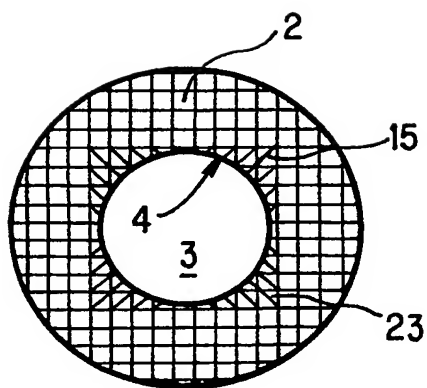
【図 1 7】



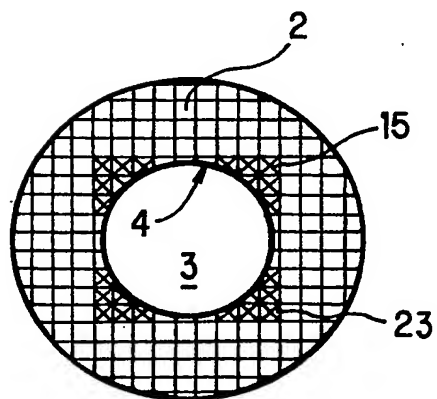
【図 1 8】



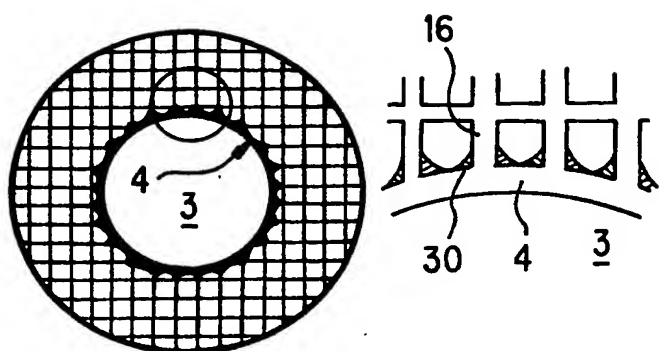
【図 1 9】



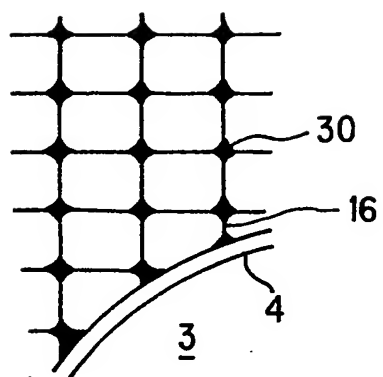
【図 2 0】



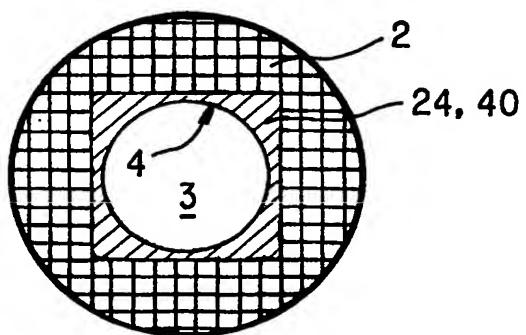
【図 2 1】



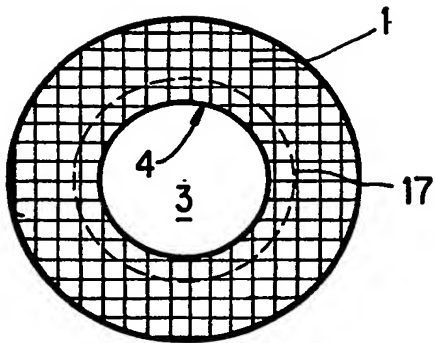
【図 2 2】



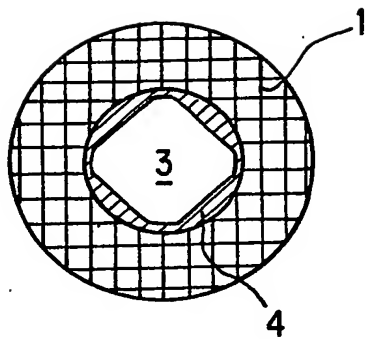
【図 2 3】



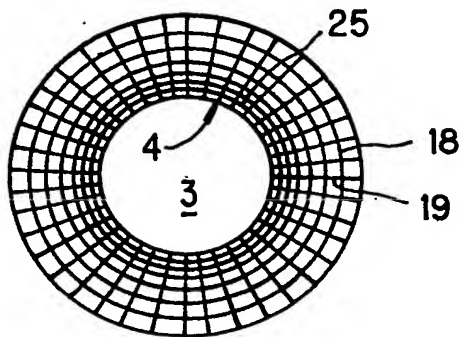
【図 2 4】



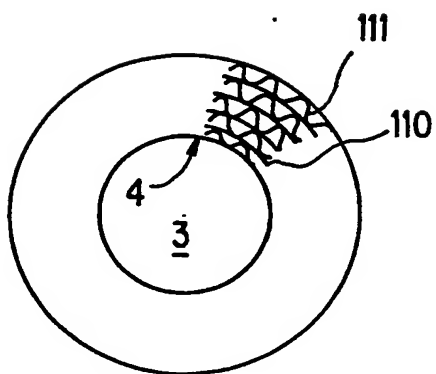
【図 2 5】



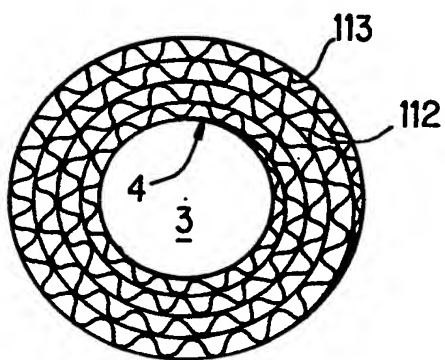
【図 2 6】

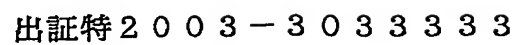


【図 2 7】

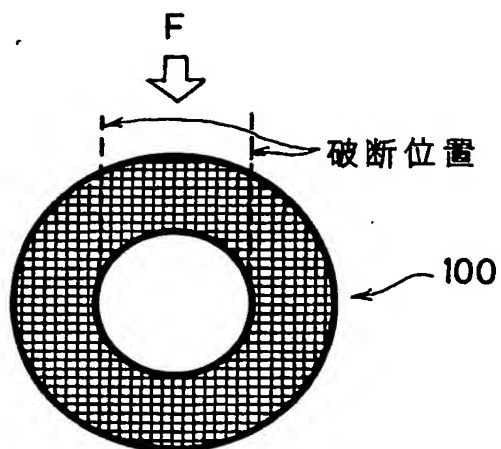


【図 2 8】

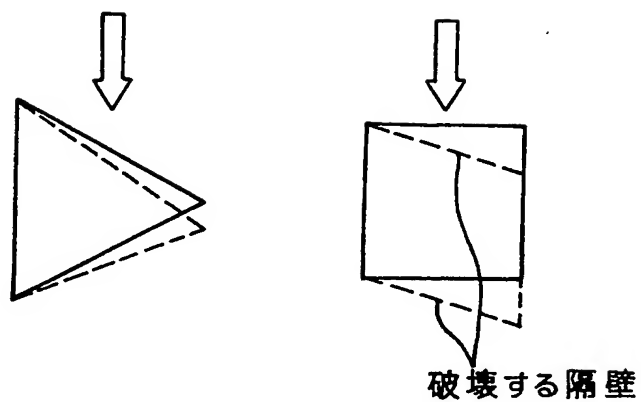




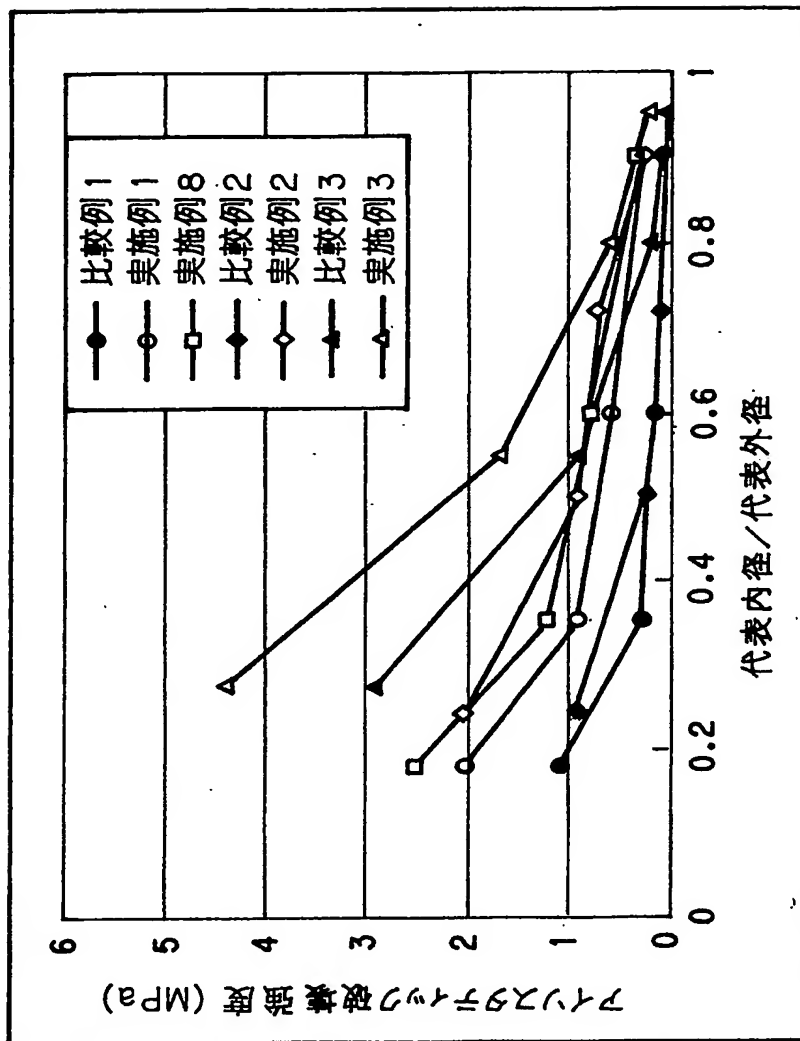
【図 30】



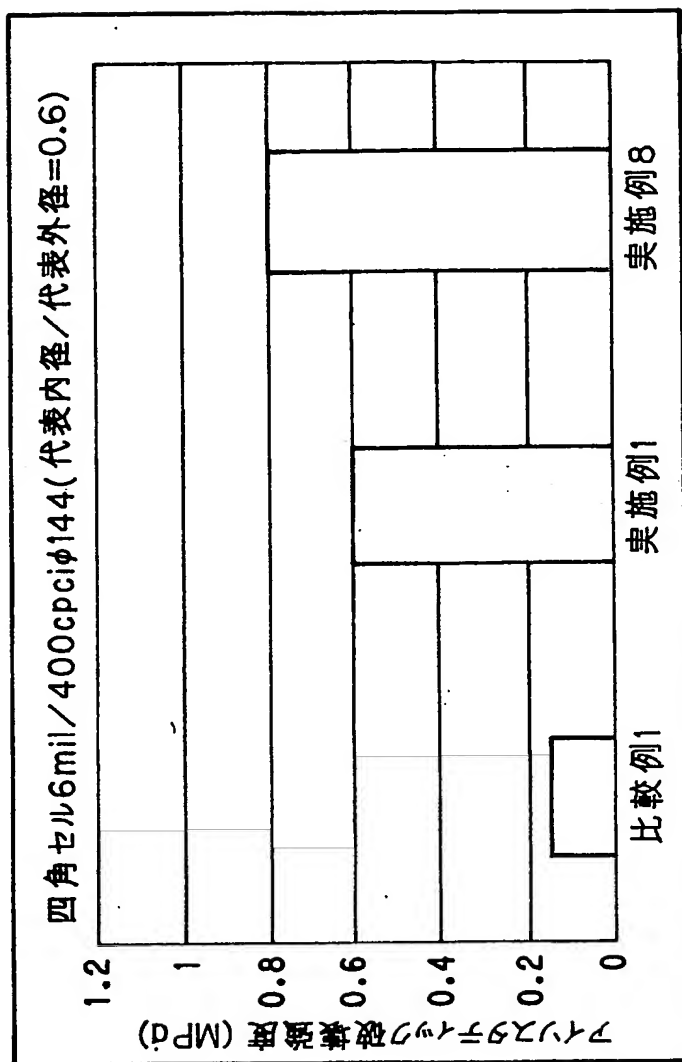
【図 31】



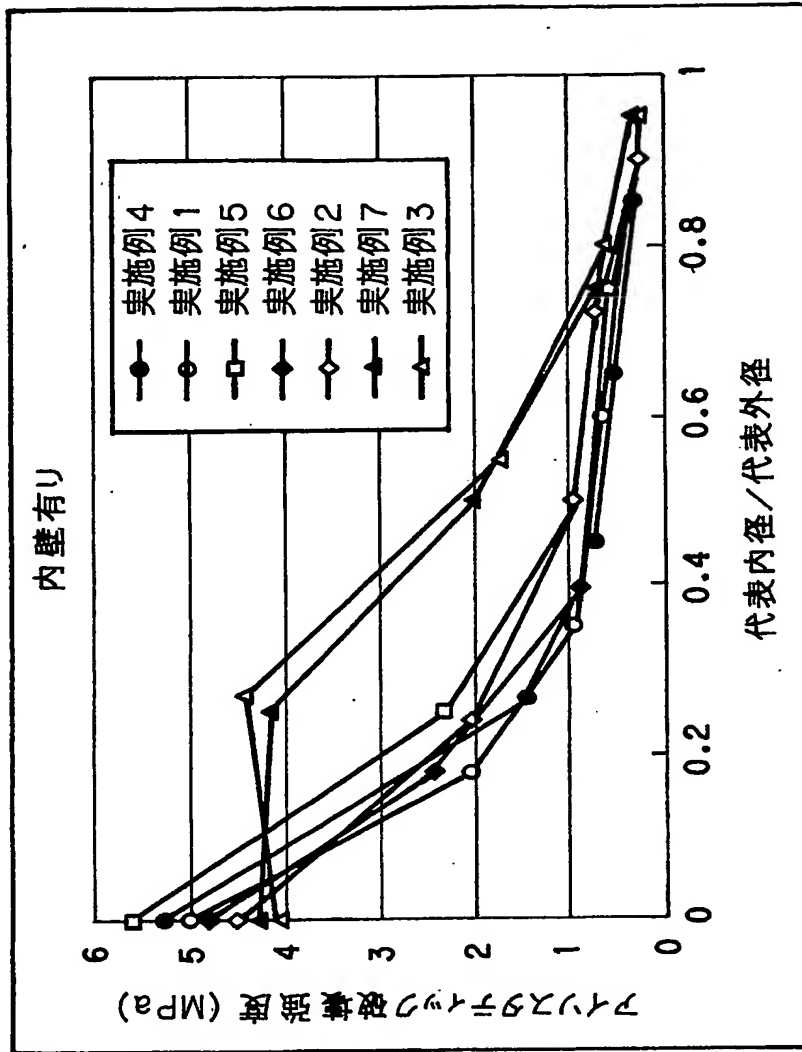
【図 3 2】



【図 33】



【図 34】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、空洞を備えたセル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等を提供する。

【解決手段】 隔壁1によってハニカム形状に仕切られて流体の流路となる複数のセル2と、セル2を取り囲んでなる外壁5と、中心軸P又は中心軸Pに並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞3とを備え、さらに、空洞3の内表面に内壁4を備えてなるセル構造体10。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社